

pf

Non-SCT21 US

AO

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-59741

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月3日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 3 C 3/091			C 0 3 C 3/091	
// G 0 9 F 9/30	3 1 0		G 0 9 F 9/30	3 1 0

審査請求 未請求 請求項の数 2 FD (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-239711

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 8 月21日

(71) 出願人 000232243

日本電気硝子株式会社

滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号

(72) 発明者 中 淳

滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号 日本電

気硝子株式会社内

(72) 発明者 山本 茂

滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号 日本電

気硝子株式会社内

(54) 【発明の名称】 無アルカリガラス及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 清澄剤として As_2O_3 を使用せず、しかも表示欠陥となる泡が存在しない無アルカリガラスを提供する。

【解決手段】 重量百分率で SiO_2 40~70%、 Al_2O_3 6~25%、 B_2O_3 5~20%、 MgO 0~10%、 CaO 0~15%、 BaO 0~30%、 SrO 0~10%、 ZnO 0~10%、 SnO_2 0.05~2%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないことを特徴とする。

copied from SCT-20-US

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量百分率で SiO_2 40～70%、 Al_2O_3 6～25%、 B_2O_3 5～20%、 MgO 0～10%、 CaO 0～15%、 BaO 0～30%、 SrO 0～10%、 ZnO 0～10%、 SnO_2 0.05～2%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないことを特徴とする無アルカリガラス。

【請求項2】 重量百分率で SiO_2 40～70%、 Al_2O_3 6～25%、 B_2O_3 5～20%、 MgO 0～10%、 CaO 0～15%、 BaO 0～30%、 SrO 0～10%、 ZnO 0～10%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないガラスとなるように調合したガラス原料調合物を溶融した後、成形する無アルカリガラスの製造方法において、ガラス原料調合物に清澄剤として SnO_2 を0.05～2.0重量%添加することを特徴とする無アルカリガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、無アルカリガラス、特にディスプレイ等の透明ガラス基板として使用される無アルカリガラスとその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、液晶ディスプレイ等の透明ガラス基板として、無アルカリガラスが使用されている。ディスプレイ用途に用いられる無アルカリガラスには、耐熱性、耐薬品性等の特性の他に、表示欠陥となる泡を含まないことが要求される。

【0003】このような無アルカリガラスとして、従来より種々のガラスが提案されており、本出願人も特開昭63-74935号において SiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 - CaO - BaO 系の無アルカリガラスを提案している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】液晶ディスプレイ用基板として用いられるような無アルカリガラスは、アルカリ金属成分を含有しないためにガラス化反応が起き難く、また融液の粘度が高い。従ってこの種の無アルカリガラスの溶融は、アルカリを含有するガラスの場合よりも高温で行う必要があり、このためガラス中の泡をなくす目的で添加される清澄剤には、この高温での溶融時に清澄ガスを多量に発生することができる As_2O_3 が使用されている。

【0005】しかしながら As_2O_3 は毒性が非常に強く、ガラスの製造工程や廃ガラスの処理時等に環境を汚染する可能性があり、その使用が制限されつつある。

【0006】本発明の目的は、清澄剤として As_2O_3 を使用せず、しかも表示欠陥となる泡が存在しない無アルカリガラスとその製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本出願人は、種々の実験を行った結果、清澄剤として As_2O_3 の代わりに SnO_2 を使用することによって上記目的が達成できることを見だし、本発明として提案するものである。

【0008】即ち、本発明の無アルカリガラスは、重量百分率で SiO_2 40～70%、 Al_2O_3 6～25%、 B_2O_3 5～20%、 MgO 0～10%、 CaO 0～15%、 BaO 0～30%、 SrO 0～10%、 ZnO 0～10%、 SnO_2 0.05～2%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないことを特徴とする。

【0009】また本発明の無アルカリガラスの製造方法は、重量百分率で SiO_2 40～70%、 Al_2O_3 6～25%、 B_2O_3 5～20%、 MgO 0～10%、 CaO 0～15%、 BaO 0～30%、 SrO 0～10%、 ZnO 0～10%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないガラスとなるように調合したガラス原料調合物を溶融した後、成形する無アルカリガラスの製造方法において、ガラス原料調合物に清澄剤として SnO_2 を0.05～2.0重量%添加することを特徴とする。

【0010】

【作用】泡のない無アルカリガラスを得るためには、高温での溶融時に泡切れに効果のある清澄ガスを発生させて、ガラス融液中に存在する微小泡の径を増大、浮上させ除去する必要がある。それゆえ高温で分解して多量に清澄ガスを発生する成分が必須となるが、 SnO_2 は1400℃以上の高温度域で Sn イオンの価数変化による化学反応によって多量の酸素ガスを発生する。

【0011】本発明においては、清澄剤として SnO_2 を添加することによって高温度域での清澄効果が得られるため、表示欠陥となる泡のない無アルカリガラスを得ることができる。

【0012】次に、本発明の無アルカリガラスの製造方法を述べる。

【0013】まず、所望の組成を有するガラスとなるようにガラス原料調合物を用意する。ガラスの組成範囲及びその限定理由を以下に述べる。

【0014】 SiO_2 はガラスのネットワークとなる成分であり、その含有量は40～70%、好ましくは45～65%である。 SiO_2 が40%より少ないと耐薬品性が悪化するとともに、歪点が低くなって耐熱性が悪くなり、70%より多いと高温粘度が大きくなって溶融性が悪くなるとともに、クリストバライトの失透物が析出し易くなる。

【0015】 Al_2O_3 はガラスの耐熱性、耐失透性を高める成分であり、その含有量は6～25%、好ましくは10～20%である。 Al_2O_3 が6%より少ないと失透温度が著しく上昇してガラス中に失透が生じ易くな

り、25%より多いと耐酸性、特に耐バッファードフッ酸性が低下してガラス基板表面に白濁が生じ易くなる。

【0016】 B_2O_3 は融剤として働き、粘性を下げて熔融を容易にする成分であり、その含有量は5~20%、好ましくは6~15%である。 B_2O_3 が5%より少ないと融剤としての効果が不十分となり、20%より多いと耐塩酸性が低下するとともに、歪点が低下して耐熱性が悪化する。

【0017】 MgO は歪点を下げずに高温粘度を下げてガラスの熔融を容易にする成分であり、その含有量は0~10%、好ましくは0~7%である。 MgO が10%より多いとガラスの耐バッファードフッ酸性が著しく低下する。 CaO も MgO と同様の働きをし、その含有量は0~15%、好ましくは0~10%である。 CaO が15%より多いとガラスの耐バッファードフッ酸性が著しく低下する。 BaO はガラスの耐薬品性を向上させるとともに失透性を改善する成分であり、その含有量は0~30%、好ましくは0~20%である。 BaO が30%より多いと歪点が低下して耐熱性が悪くなる。 SrO は BaO と同様の効果があり、その含有量は0~10%、好ましくは0~7%である。 SrO が10%より多いと失透性が増すため好ましくない。 ZnO は耐バッファードフッ酸性を改善するとともに失透性を改善する成分であり、その含有量は0~10%、好ましくは0~7%である。 ZnO が10%より多いと逆にガラスが失透し易くなり、また歪点が低下して耐熱性が得られなくなる。なお MgO 、 CaO 、 BaO 、 SrO 及び ZnO の含量が5%より少ないと高温粘性が高くなって溶解性が悪化するとともに、ガラスが失透し易くなり、30%より多いと耐熱性及び耐酸性が悪くなり好ましくない。

【0018】また上記成分の他に、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 等を含量で5%まで添加することができる。

【0019】次にガラス原料調合物に、 SnO_2 を添加する。 SnO_2 の添加量は、ガラス原料調合物100重量%に対して0.05~2.0重量%である。その理由は、0.05%より少ないと清澄効果がなく、2.0%より多いと揮発量が増えてガラスが変質し易くなるためである。

【0020】続いて、調合したガラス原料を熔融する。このとき、 SnO_2 の価数変化による化学反応によって多量の酸素ガスが発生し、ガラス中の泡が除去される。

【0021】その後、熔融ガラスを所望の形状に成形する。ディスプレイ用途に使用する場合、フュージョン法、ダウンドロー法、フロート法、ロールアウト法等の方法を用いて薄板状に成形する。

【0022】このようにして、重量百分率で SiO_2 40~70%、 Al_2O_3 6~25%、 B_2O_3 5~20%、 MgO 0~10%、 CaO 0~15%、 BaO 0~30%、 SrO 0~10%、 ZnO 0

~10%、 SnO_2 0.05~2%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しない本発明の無アルカリガラスを得ることができる。

【0023】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を説明する。

【0024】(実施例1)表1は SnO_2 の効果を示したものであり、試料aは As_2O_3 を清澄剤として添加した従来の無アルカリガラス、試料bは試料aから As_2O_3 を除いて作製した無アルカリガラス、試料cは As_2O_3 の代わりに SnO_2 を添加した本発明の無アルカリガラスを示している。

【0025】

【表1】

試料		a	b	c
ガラス組成 (重量%)	SiO_2	60.0	60.0	60.0
	Al_2O_3	16.0	16.0	16.0
	B_2O_3	8.5	8.5	8.5
	MgO	4.0	4.0	4.0
	CaO	1.0	1.0	1.0
	BaO	6.0	6.0	6.0
	SrO	3.5	3.5	3.5
	ZnO	1.0	1.0	1.0
	SnO_2	-	-	0.3
清澄性		○	×	○

【0026】各試料は次のようにして調製した。

【0027】表の組成を有するガラスとなるようにガラス原料を調合し、電気炉にて1550℃で1時間で熔融し清澄性を評価した。結果を表1に示す。

【0028】表1から明らかなように、清澄剤を全く添加しない試料bのガラスは清澄性が著しく悪かった。一方、 SnO_2 を添加した試料cのガラスは、 As_2O_3 を使用した試料aと同様に清澄性が良好であった。

【0029】なお清澄性は、ガラス原料調合物を1550℃で1時間熔融した熔融ガラスをカーボン台上に流しだし、徐冷した後、ガラス中に残存している泡を計数し、ガラス100g中の泡が1000個を超えるものを×、101~1000個のものを△、100個以下のものを○で評価した。

【0030】(実施例2)表2は、本発明の方法により得られる無アルカリガラスの実施例(試料No. 1~5)を示している。

【0031】

【表2】

5		6				
試料No.		1	2	3	4	5
ガラス組成 (重量%)	SiO ₂	53.8	59.8	63.0	62.0	55.9
	Al ₂ O ₃	19.8	15.7	20.5	18.0	11.1
	B ₂ O ₃	10.7	8.5	6.3	8.7	9.2
	MgO	-	3.9	0.5	4.7	-
	CaO	3.2	0.8	6.8	-	4.8
	BaO	2.2	6.1	0.4	1.2	13.4
	SrO	9.1	3.3	0.7	0.8	4.5
	ZnO	-	1.1	-	3.1	0.8
	SnO ₂	1.2	0.8	1.8	1.5	0.3
清 澄 性		○	○	○	○	○
歪点 (℃)		672	665	715	668	619
耐 塩 酸 性		○	○	○	○	○
耐バフアードフッ酸		○	○	○	○	○

【0032】各試料は次のようにして調製した。

【0033】表の組成を有するガラスとなるようにガラス原料を調合し、実施例1と同様ににして清澄性を評価した。またこれらのガラス原料調合物を電気炉にて1500～1600℃で16～24時間熔融し、成型して試料を得た。

【0034】このようにして得られた各試料について、耐熱性及び耐薬品性を評価した。結果を表2に示す。

【0035】表2から明らかなように、各試料とも清澄性に優れ、しかも耐熱性、耐薬品性の特性についても良好であった。

【0036】なお耐熱性は、歪点をASTM C336-71の方法に基づいて測定した。耐薬品性は、耐塩酸性について各試料を80℃に保持された10重量%塩酸水溶液に24時間浸漬した後、ガラス基板の表面状態を観察することによって評価し、ガラス基板表面の変色したものを×、全く変色のないものを○で示した。また耐*

*バフアードフッ酸性は、各試料を20℃に保持された38.7重量%フッ化アンモニウムと1.6重量%フッ酸からなるバフアードフッ酸に30分間浸漬した後、ガラス基板の表面状態を観察することによって評価し、ガラス基板表面が白濁したものを×、全く変化しなかったものを○で示した。

【0037】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の方法によれば、清澄剤としてSnO₂を使用するために清澄性に優れ、表示欠陥となる泡が存在しない無アルカリガラスを製造することが可能である。

【0038】また、本発明の無アルカリガラスは、As₂O₃を含有しないために環境上好ましいものである。しかも表示欠陥となる泡がなく、また優れた耐熱性、耐薬品性を有しており、特にディスプレイ用透明ガラス基板として好適である。